

501-092

許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年7月24日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/059996 A1

(51) 国際特許分類: C08J 5/18, B32B 15/08 // C08L 67:02

520-0292 滋賀県 大津市 堅田2丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00095

(74) 代理人: 高島一 (TAKASHIMA,Hajime); 〒541-0044  
大阪府 大阪市 中央区伏見町四丁目2番14号 藤村  
大和生命ビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2003年1月9日 (09.01.2003)

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI  
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(30) 優先権データ:  
特願2002-5098 2002年1月11日 (11.01.2002) JP

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡  
績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/IP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜2丁目  
2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤勝也  
(ITOH,Katsuya) [JP/IP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅  
田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内  
Shiga (JP). 東浦真哉 (HIGASHIURA,Shinya) [JP/IP];  
〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田2丁目1番1号 東  
洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 小谷徹  
(KOTANI,Toru) [JP/IP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅  
田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内  
Shiga (JP). 藤田伸二 (FUJITA,Shinji) [JP/IP]; 〒



(54) Title: POLYESTER FILMS

(54) 発明の名称: ポリエステルフィルム

WO 03/059996 A1

(57) Abstract: A polyester film which is made of a blend comprising 10 to 90 wt% of a polyester (A) mainly composed of ethylene terephthalate units and 90 to 10 wt% of a crystalline polyester (B) different from the polyester (A) and exhibits a half width of recrystallization peak of 0.25 or below as determined by the use of a differential scanning calorimeter (DSC) under temperature-fall conditions. The crystalline polyester (B) is preferably one selected from among polybutylene terephthalate (PBT), polytrimethylene terephthalate (PTT), and polyethylene 2,6-naphthalate (PEN). The film has excellent mechanical characteristics and high crystallinity and does not cause whitening even when heated as such or in a state laminated with metal sheet to a temperature near or over the melting point of the film, thus being excellent in decorativeness. Further, the film can be improved in mar resistance by properly controlling the reduced viscosity and the recrystallization peak temperature.

[統葉有]



## (57) 要約:

本発明は、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステル（A）10～90重量%と、該ポリエステル（A）とは異なる結晶性ポリエステル（B）90～10重量%とをブレンドして得られ、示差走査熱量計（DSC）における降温時の再結晶化ピークの半値幅が0.25以下であるポリエステルフィルムである。結晶性ポリエステル（B）は、好ましくはポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレン2,6ナフタレート（PEN）のいずれかから選ばれるポリエステルである。本発明のポリエステルによれば、機械的特性に優れ、高結晶化度であって、フィルム単独または金属板と貼り合わせてフィルムの融点付近または融点以上に熱処理しても白化しない、意匠性に優れたポリエステルフィルムを得ることができる。さらに、還元粘度及び再結晶化ピーク温度を適切に制御することにより、前記ポリエステルフィルムの耐擦傷性を向上させることも可能である。

## 明 細 書

## ポリエステルフィルム

## 技術分野

本発明は、各種食品包装用、一般工業用、光学用、電気材料用及び成形加工用のフィルムやフィルムラミネート金属板の構成材料等に有用なポリエステルフィルムに関する。

## 背景技術

例えば、飲食料の包装容器の一形態である金属缶は、機械的強度に優れることから、内容物の長期保存が可能であり、また、内容物を高温で充填しそのまま密封したり、レトルト処理等の殺菌処理も容易に行えるため、包装容器としての安全衛生性に対する信頼性も高く、更に加温状態で内容物を保存でき、しかも、使用後の缶体分別回収が比較的容易であるという多くの長所を有するため、近年様々な内容物が充填され多量に使用されている。

飲食用金属缶の内面及び外面は、内容物の風味を保ち、金属缶の腐食を防止するため、あるいは、缶外面の美粧性向上、印刷面保護を目的として、従来より熱硬化性樹脂を主成分とする塗料が金属缶に塗布使用されてきた。しかし、このような金属缶は、製造時に多量の溶剤を使用するため、製造時の脱溶剤による環境への影響、塗膜中の残留溶剤による衛生面での問題、熱硬化時の反応不良で残留するオリゴマーによるフレーバー性の低下等の問題を有する。

これらの問題点を克服するために、プラスチックフィルムを金属にラミネートすることが提案され、熱可塑性樹脂のなかでも、接着力、耐熱性、力学的強度、フレーバー性、加工適性等の点で他の樹脂よりも優れた点が多いので、ポリエステルフィルムを金属板にラミネートすることが多く行われている。そして、かかるフィルムラミネート金属板を加工した金属缶として、いわゆる3ピース缶（以下、3P缶と略称する）や2ピース缶（以下、2P缶と略称する）が提案されており、なかでも、缶のシームレス化という観点からは2P缶の普及が望まれている。

2P缶の一般的な製造方法として、プラスチックフィルムをラミネート後、ラ

ミネート金属板を製缶機で打ち抜き、絞りしごき工程によりシームレス缶とする方法が一般的である。かかる製缶工程において、フィルムは絞りしごきのせん断を受けながら亀裂や金属板からの剥離を生じることなく金属板の延展に追従しうる成形性が要求され、また、製缶工程における加熱によりフィルムの白化が起らぬこと等も要求されている。

このような要求特性に対して、特定の極限粘度を有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂と特定の極限粘度を有するポリブチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とを配合したポリエステルフィルムが提案されている。

例えば、特許第2882985号公報、特許第3020731号公報等においては、配合するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とポリブチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂の半結晶化温度、半結晶化時間を最適化することにより、金属の変形に対するフィルムの追従性とレトルト白化を抑えている。

また、特開平10-195210号公報、特開平10-110046号公報等においては、配合するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とポリブチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂の熱特性と面配向度を最適化することにより、金属の変形に対するフィルムの追従性とラミネート後の熱処理（結晶化処理）によるフレーバー性を向上させている。このとき、2種のポリエステル間でエステル交換反応が進行しすぎいるとフィルムの結晶化度を大きくすることができないので、例えば、フィルム形成時の樹脂の溶融時間やそれ以降のフィルムの延伸、熱処理工程においてフィルムにかかる熱量を下げるような工夫がされている。

さらに、特開2002-179892号公報、特開2002-321277号公報等においては、ポリエチレンテレフタレート（P E T）系ポリエステル樹脂とポリブチレンテレフタレート（P B T）系ポリエステル樹脂のブレンドフィルムでありながら、P E T相とP B T相が独立した結晶を有することで、熱融着と成形性を維持できるとするポリエステルフィルムが提案されている。このフィルムは成形転写用、成形容器用及び金属貼り合わせ用などに使用できるとされ、また、P E T相とP B T相を独立した結晶とするためにブレンドした樹脂をベント

式押出機で押出してフィルムに成形することが記載されている。

しかしながら、本発明者等の検討では、以上提案の従来のブレンドタイプのポリエスチルフィルムでは、フィルムをその融点付近または融点以上に溶融して金属等に貼り合わせてから降温した場合に、フィルムが白化し、フィルムの意匠性が低下するという問題を生じることが分かった。また、金属板上のフィルムが傷付きやすいという問題のあることが分かった。

### 発明の開示

上記事情に鑑み、本発明の目的は、機械的特性に優れ、金属板との貼り合わせが可能であり、フィルムを融点付近または融点以上に熱処理しても白化しない意匠性に優れるポリエスチルフィルムを提供することにある。さらに、以上記載の優れた特性を有し、しかも、金属板にラミネートした後の傷付きも起こりにくいポリエスチルフィルムを提供することにある。

本発明者等は、従来のポリエチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂とポリブチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂とをブレンドしたポリエスチルフィルムでの、フィルムの融点付近または融点以上の溶融を経た後の降温と共に起こる白化の原因について研究したところ、かかる白化はフィルムの溶融後の降温過程で生成する結晶のサイズが大きすぎるために生じ、このフィルムの結晶サイズの増大に、フィルムを構成するポリエスチル（すなわち、P E T 系ポリエスチル樹脂と P B T 系ポリエスチル樹脂）の分散状態が影響していると考え、かかる観点からさらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエスチル (A) 10 ~ 90 重量%と、該ポリエスチル (A) とは異なる結晶性ポリエスチル (B) 90 ~ 10 重量%とを配合したポリエスチル系樹脂組成物からなるフィルムであつて、示差走査熱量計 (D S C) における降温時の再結晶化ピークの半値幅が 0.25 以下であることを特徴とするポリエスチルフィルム、

(2) ポリエスチル系樹脂組成物が、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエスチル (A) 10 ~ 70 重量%と、結晶性ポリエスチル (B) 90

～30重量%とを配合した組成物であり、結晶性ポリエステル(B)がポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)のいずれかから選ばれるポリエ斯特である上記(1)記載のポリエ斯特フィルム、

(3)再結晶化ピークのピーク温度( $T_{c2}$ )が180°C以上であることを特徴とする上記(1)または(2)記載のポリエ斯特フィルム、

(4)ポリエ斯特フィルムの還元粘度が0.80以上であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポリエ斯特フィルム、

(5)金属板ラミネート用であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポリエ斯特フィルム、および

(6)成形加工用であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポリエ斯特フィルム、に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1はポリエ斯特フィルムの示差走査熱量計(DSC)による降温時の再結晶化ピークを示すチャートの模式図である。

なお、図中の符号について説明すると、10は再結晶化ピーク、11はピークトップ(頂点)、L1はベースライン、hはベースラインからピークトップまでの高さ、1は1/2hでの温度幅を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明におけるエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエ斯特(A)(以下、ポリエ斯特Aともいう)とは、ポリエ斯特成分の80モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエ斯特をいい、好ましくは90モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエ斯特をいう。

ここで、ポリエ斯特はジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマであり、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分、例えばナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイ

ン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等の中から任意に選ばれるジカルボン酸成分を共重合してもよい。また、エチレングリコール以外のグリコール成分、例えば、トリメチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等中から任意に選ばれるグリコール成分を共重合してもよい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

該ポリエステル(A)の融点は好ましくは240°C~265°Cである。

また、該ポリエステル(A)の還元粘度は好ましくは0.55~0.90であり、より好ましくは0.58~0.80である。還元粘度がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度のフィルムが得られにくくなり、この範囲を超えるとフィルムの金属板への熱圧着性が損なわれるので好ましくない。

本発明における結晶性ポリエステル(B)(以下、ポリエステルBともいう)とは、ポリブチレンテレフタレート(PBT)系ポリエステル、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)系ポリエステル、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)系ポリエステル、ポリヘキサメチレンテレフタレート(PHT)系ポリエステル及びポリペンタメチレンテレフタレート(PPT)系ポリエステルの中から選択されるいづれか1種または2種以上のポリエステルであり、好ましくはポリブチレンテレフタレート(PBT)系ポリエステル、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)系ポリエステル、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)系ポリエステル、ポリヘキサメチレンテレフタレート(PHT)系ポリエステル又はポリペンタメチレンテレフタレート(PPT)系ポリエステルである。ここで、ポリエステルはジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマである。これらの結晶性ポリエステルは、いづれもホモポリエステル(即ち、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(P

E N)、ポリトリメチレンテレフタレート (P T T)、ポリヘキサメチレンテレフタレート (P H T)、ポリペンタメチレンテレフタレート (P P T)) が好ましいが、該ホモポリエステルにその他のジカルボン酸成分及び／又はグリコール成分がさらに共重合した共重合ポリエステルであってもよい。かかる共重合成分としてのジカルボン酸成分には、例えば、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等の中から選ばれる任意のジカルボン成分が挙げられ、また、グリコール成分には、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等の中から選ばれる任意のグリコール成分が挙げられ、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分はそれぞれ2種以上を併用してもよい。なお、これらのジカルボン成分及び／又はグリコール成分の共重合量はポリエステルの高結晶性を損なわない範囲であり、通常、ポリエステル全体当たり20モル%以下である。

・ポリブチレンテレフタレート (P B T) 系ポリエステルの融点は好ましくは215～235°C、ポリエチレン-2，6-ナフタレート (P E N) 系ポリエステルの融点は好ましくは260～275°C、ポリトリメチレンテレフタレート (P T T) 系ポリエステルの融点は好ましくは230～245°C、ポリヘキサメチレンテレフタレート (P H T) 系ポリエステルの融点は好ましくは150～170°C、ポリペンタメチレンテレフタレート (P P T) 系ポリエステルの融点は好ましくは130～150°Cである。

本発明において、当該結晶性ポリエステル (B) は、ポリブチレンテレフタレート (P B T) 系ポリエステル、ポリトリメチレンテレフタレート (P T T) 系ポリエステル、ポリエチレン-2，6-ナフタレート (P E N) 系ポリエステル

のいずれかから選ばれるものが特に好ましく、とりわけ好ましくはポリブチレンテレフタレート（PBT）系ポリエステルまたはポリトリメチレンテレフタレート（PTT）である。

本発明において、結晶性ポリエステル（B）の還元粘度は0.80～2.20が好ましく、より好ましくは0.85～1.50である。還元粘度がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムが得られず、この範囲を超えるとフィルムの金属板への熱圧着性が損なわれるので好ましくない。

本発明のポリエステルフィルムにおいて、ポリエステルAとポリエステルBとの配合割合（A/B）は、一般に10～90重量%／90～10重量%であり、好ましくは10～70重量%／90～30重量%、より好ましくは35～65重量%／65～35重量%である。かかる規定範囲を超えてポリエステルAの量が多いと（ポリエステルBの量が少ないと）、フィルムの成形加工性が低下し、特にこれを金属板にラミートしたラミネート金属板の製缶時に製缶不良を起こして、フィルムが損傷しやすくなり、また、ポリエステルBの量が多いと（ポリエステルAの量が少ないと）、フィルムをその融点付近または融点以上に溶融した後降温した場合のフィルムの白化を十分に抑制できくなってしまう。

図1は結晶性ポリエステルフィルムの示差走査熱量計（DSC）による降温時の再結晶化ピークを示すチャートを簡略化して示した図であり、本発明でいう「示差走査熱量計（DSC）における降温時の再結晶化ピークの半値幅」とは、示差走査熱量計（DSC）で測定されるポリエステルフィルムの再結晶化ピーク（チャート）10におけるベースラインL1からピークトップT1までの高さをhとし、高さ0.5hでの温度幅を1としたとき、温度幅1を高さhで除した値（1/h）を意味する。かかる再結晶化ピークの半値幅（1/h）によって、ポリエステルフィルムの再結晶化過程での降温時における結晶化の速さを知ることができ、その値が小さいほど（発熱）放熱が速やかに起こり、結晶化速度が速いことを示すと考えている。

すなわち、本発明は、ポリエステルAとポリエステルBとを前記規定の配合割

合でブレンドして得られるフィルムがその示差走査熱量計（DSC）における降温時の再結晶化ピークの半値幅（ $1/h$ ）が0.25以下となるようなポリエステルの分散状態を形成していれば、フィルムをその融点付近または融点以上に溶融した後降温しても白化が生じなくなることを見出したものであり、該再結晶化ピークの半値幅が0.25以下を示すフィルムは、融点からの降温における冷却過程でのフィルムの結晶化速度が速く、可視光の散乱に寄与しない微結晶がフィルム内部に素早く、多量にできるために、加工特性を維持しつつフィルムが白化しないものと考えられ、再結晶化ピークの半値幅（ $1/h$ ）が0.25より大きい場合は、融点からの降温における冷却過程での結晶化速度が遅く、微結晶が可視光を散乱させる大きさまで成長するために、フィルムの白化が生じると考えている。

本発明において、かかる再結晶化ピークの半値幅（ $1/h$ ）は0.22以下が好ましく、0.20以下がより好ましい。ポリエステルフィルムがこのような好ましい再結晶化ピークの半値幅（ $1/h$ ）を示す場合、より良好な耐白化性を示す。

本発明において、示差走査熱量計（DSC）における降温時の再結晶化ピークの半値幅が0.25以下を示すポリエステルフィルムは、フィルムの製造過程でのポリエステル混合物中のポリエステルAとポリエステルBの分散状態を調整することによって達成できる。

従来より、ブレンドタイプのポリエステルフィルムを製造する場合、ブレンドするポリエステルのチップを押出機に投入する前に混合（ドライブレンド）し、かかる混合チップを押出機に投入して溶融・混合するのが一般的であるが、該方法では、複数のポリエステルのチップは実質的にほぼ同時に溶融開始することから、ブレンドする複数のポリエステルは長時間溶融・混合され、PETとPBTのような相溶性のポリエステルは微分散した分散状態となる。従来技術の欄で説明した従来のPET系ポリエステル樹脂とPBT系ポリエステル樹脂をブレンドしたポリエステルフィルムはいずれもこの方法で製造されており、従来のPET系ポリエステル樹脂とPBT系ポリエステル樹脂をブレンドしたポリエステルフ

イルムで起るフィルムをその融点付近または融点以上に溶融して金属等に貼り合わせる際の白化の問題は、フィルムを構成する両ポリエステル（P E T系ポリエステル樹脂、P B T系ポリエステル樹脂）が共重合化せず、互いに実質的に独立した相に分散されていても、微分散した分散状態にあるために（すなわち、微分散しているために相互の影響を受け合って）それぞれの結晶性の独立性が維持されず、その結果、フィルムの結晶化が進みにくくなつてフィルムの白化につながつていると推察される。すなわち、例えば、一軸または二軸スクリューを有する单一の押出機でP E T（融点255°C）とP B T（融点220°C）のブレンドフィルムを製造する場合、押出機の温度は、融点が高いP E Tの融点に対応してP E Tの融点以上に設定する必要があり、生産の安定性なども考慮して通常280°C以上に設定されるが、P B Tはこのような280°C以上の温度に加熱されると、260°C付近から起る分解がより速く進行し、また、押出機の熱によって分子量が低下することから、P E Tとの相溶性がより高くなつてより均一化の方向に進み、微分散される。従つて、両者はその溶融、混合される過程で共重合化（エステル交換）しやすくなり、また、共重合化せずともそれぞれの結晶性が損なわざれで互いに影響を強く受け合うことから、それぞれの結晶性の独立性が維持されにくくなり、フィルムの結晶化速度が遅くなると考えられる。

本発明のポリエステルフィルムは、各種食品包装用、一般工業用、光学用、電気材料用、金属ラミネート用及び成形加工用等の種々の用途に使用するものであり、フィルムの融点付近または融点以上の溶融を経ても白化が起こらないだけでなく、優れた成形性（フィルム単独での成形性及び金属板との貼合わせ加工における成形性）とフレーバー性、さらには成形後おいてフィルムの白化が起らないようにする必要がある。そのためには、フィルムの結晶化速度および結晶化度を制御するため、ポリエステルAとポリエステルBとの共重合化（両者のエステル交換反応）を十分に抑制する必要がある。本発明では、例えば、ポリエステルAのチップとポリエステルBのチップとを混合（ドライブレンド）せずに、それぞれ別々の押出機に投入して溶融し、これら別々の押出機で溶融したポリエステルAとポリエステルBをダイから押出す前に混合してダイに導き、溶融、押出して

フィルム化するという手順を探ることで、ポリエステルAとポリエステルBの溶融状態での接触時間を短くし、ポリエステルAとポリエステルBとがそれぞれ比較的大きな結晶相の状態で分散した“粗い混ざり”の分散状態を確保してフィルム化する。このようなポリエステルAとポリエステルBとが比較的大きな結晶相の状態で分散したフィルムは、それぞれのポリエステル（ポリエステルAとポリエステルB）の結晶性の独立性が維持されるので、フィルムの結晶化が速くすすみ、フィルムの再結晶化ピークの半値幅（ $1/h$ ）が0.25以下になると考えられる。

このように本発明のポリエステルフィルムは、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステル（A）と、該ポリエステル（A）とは異なる結晶性ポリエステル（B）とをそれぞれ個別に溶融した後、溶融状態でこれらを所定の配合割合で混合し、成形することで製造することができる。従来からの一般的なポリエステルフィルムの製造において、单一の層からなるフィルムを構成する材料（ポリエステル）は単一の押出機に投入し、溶融、押出されてフィルムに成形される。従来技術の欄で例示した特許文献に記載されているポリエステルフィルムは、2種類以上の異なる原料（ポリエステル）を用いているが、押出機は単一の押出機を使用し、2種類以上の異なる原料（ポリエステル）を一括して溶融混合している。これは、フィルムの製膜作業の安定性および経済性を考慮した結果と推察され、そのためにより高品質のフィルムを製造することは困難であったようである。これに対し、本発明は、異なる原料（2種類以上のポリエステル）をそれぞれ個別に溶融し、溶融状態で混合して押出すという手順を探ることにより、製膜の安定性を維持しつつ、品質の向上したフィルムが得られることを見出したものである。本発明では、個々の原料（2種類以上のポリエステル）はそれぞれ個別に押出機で溶融し、それらを溶融状態で混合する方法（2機以上の押出機を並列に使用する方法）が好ましいが、単一の押出機での製造も可能である。ただし、単一の押出機によって製造する場合、スクリューの圧縮部（コンプレッションゾーン）がダブルフライト型の押出機を使用する必要がある。ここで、「ダブルフライト型」とは、スクリューの圧縮部（コンプレッションゾーン）を二重

らせん構造にし、主フライト間に主フライト外径よりもやや小さな外径のサブフライトを設けた構成を意味し、サブフライトによってポリマーの固相部と溶融部とが分離されるという特徴を有する。このような圧縮部（コンプレッションゾーン）がダブルフライト型のスクリューを有する押出機としては、例えば、三菱重工製社製のUBシリーズ（商品名）、日本製鋼社製のBARRシリーズ（商品名）等が挙げられる。スクリューの圧縮部がダブルフライト型の押出機であれば、単一の押出機でも本発明のポリエステルフィルムを製造できるのは以下の理由によるものと考えている。すなわち、例えばPETとPBTをブレンドする場合、先に溶融を開始するPBTとその時点では固体を維持しているPETとは押出機の圧縮部の前半のフライトで分離されるため、それによって、PETとPBTの溶融状態での接触時間を短くでき、“粗い混ざり”を達成できるためと考えられる。なお、この場合、単一の押出機は急圧縮型で圧縮比の小さいもの（2.0以下のもの）が好ましい。これは、緩圧縮型で圧縮比の大きいもの（2.0より大きいもの）を使用すると、見かけの設定温度は低く設定できても、押出機の圧縮部（コンプレッションゾーン）における自己発熱量が大きくなり、設定温度以上に樹脂の温度が高くなるため、結晶性ポリエステル樹脂（B）の中でも特に融点が低いPTT、PBT、PHT等を使用したときに、それらの分解が起りやすくなり、好ましくないためである。

なお、本発明において、急圧縮型の押出機とは、圧縮部（コンプレッションゾーン）のL/Dが2.5未満、好ましくは2.0未満、より好ましくは1.5未満のものをいい、緩圧縮型の押出機とは圧縮部（コンプレッションゾーン）のL/Dが2.5以上のものをいう。ここで、L/Dは圧縮部（コンプレッションゾーン）におけるスクリューの有効長（L）と外径（D）との比であり、外径（D）はスクリューの有効長部分の平均の外径である。

このように、本発明のポリエステルフィルムは、単一の押出機での製造も可能であるが、単一の押出機では混合条件の許容量が狭いので、複数のポリエステルを別々の押出機で個別に溶融する方法が好ましい。具体的には、ポリエステルAとポリエステルBをそれぞれ個別に溶融するために使用する押出機としては、圧

縮比が1.1～3.1（好ましくは1.5～2.8）、 $L/D$ が20～35（好ましくは25～30）の押出機が好適である。かかる押出機は一軸押出機でも二軸押出機でもよい。ここで、 $L/D$ は押出機におけるスクリューの有効長（L）と外径（D）との比であり、外径（D）はスクリューの有効長部分における平均の外径である。また、圧縮比は、（フィードゾーンの溝深さ）÷（メータリングゾーンの溝深さ）、により計算される。なお、フィードゾーン及びメータリングゾーンの溝深さはそれぞれスクリューの外径とスクリューの溝部径とから算出される。

一方、個別に溶融したポリエステルAとポリエステルBを混合するための機台としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ダイナミックミキサー、スタティックミキサー（ノリタケカンパニー社製）などが挙げられるが、一軸押出機、スタティックミキサーが好ましい。

なお、溶融したポリエステルAとポリエステルBを混合するための押出機においては、溶融したポリエステルAと溶融したポリエステルBとの相溶（エステル交換反応）が起る程度に均一混合されるのは好ましくないので、圧縮比の小さいものを使用するのが好ましく、具体的には圧縮比が1.1～3.8（好ましくは1.3～3.0）のものが好適である。また、当該押出機はポリエステルAとポリエステルBとを粗い混ざりにする観点から $L/D$ が20～35（好ましくは25～30）の範囲のものを使用するのが好ましく、また、圧縮部の $L/D$ が5～25（好ましくは10～20）のものを使用するのが好ましい。ここでの $L/D$ 、圧縮比は前記におけるそれと同義であり、圧縮部（コンプレッションゾーン）の $L/D$ はスクリューの圧縮部（コンプレッションゾーン）における長さ（L）と外径（D）との比である。

また、混合された溶融樹脂の押出条件（成形条件）は、樹脂温度は265°C以下でかつシリンダ部からTーダイまでの温度設定において275°C以上（好ましくは270°C以上）の領域を作らない条件とするのが好ましい。これは、この条件を満たさない場合、温度が高くなった時点でポリエステルA、Bの相溶性が高くなることで、目的とするフィルムの白化抑制を達成できなかったり、また、フィルムの粘度（分子量）低下の原因となって、製造されるフィルムの耐擦傷性が

低下する虞れがあるためである。

ポリエステルAとポリエステルBとの相溶性が高くなると、ポリエステルAとポリエステルBの間でエステル交換反応が起こり、ポリエステルAとポリエステルBの共重合体が生成することになり、ポリエステルAの主成分構造であるエチレンテレフタレート構造がランダム化し、その特徴である剛直性がそこなわれ、また、ポリエステルBの主成分構造である、ブチレンテレフタレート構造、トリメチレンテレフタレート構造、ヘキサメチレンテレフタレート構造、ペンタメチレンテレフタレート構造またはエチレン-2, 6-ナフタレート構造がランダム化し、その特徴である高結晶性が損なわれ、その結果、結晶化速度が遅くなり、フィルムの白化の原因となる粗大球晶が発生しやすくなる。

ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルとその他の結晶性ポリエステルとを含むフィルム組成物中のエステル交換反応等の副反応を抑制する手段としては種々の手段が知られているが、工業的フィルム生産の場で応用するには、有機リン化合物（触媒）を添加する方法が、ポリエステルAとポリエステルBの共重合化抑制の点から好ましく、本発明においても、かかる有機リン化合物（触媒）の添加によりエステル交換反応の抑制効果を高めることができる。

本発明では、かかる有機リン化合物（触媒）としては、押出機（混合機台）内での安定性を考えると融点が200°C以上のものが好ましく、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフイン酸、ジフェニルホスフイン酸メチル、ジフェニルホスフイン酸フェニル、フェニルホスフイン酸、フェニルホスフイン酸メチル、フェニルホスフイン酸フェニル、ジフェニルホスフインオキシド、メチルジフェニルホスフインオキシド、トリフェニルホスフインオキシド等が挙げられ、これの中でも、分子量が200以上のものが特に好ましい。かかる有機リン化合物は1種又は2種以上を使用することができ、その添加量はリン化合物の種類により異なるが、一般的にはブレンドするポリエステルの全量に対して0.01~0.3重量%程度が好ましい。また、かかる有

機リン化合物はあらかじめ樹脂に予備混練しておくのが好まし、少なくともポリエステルAのチップに予備混練しておくのがより好ましい。

なお、有機リン化合物は、ポリエステルフィルムを飲料缶など食品用途に使用する場合は、F D A (米国食品医薬品局)、ポリオレフィン等衛生協議会などの基準を満たす化合物および量で使用する必要がある。

以上は、ポリエステルA、ポリエステルBをそれぞれ個別に溶融しておき、溶融状態で混合することによって本発明のポリエステルフィルムを製造する方法について詳しく説明したが、他の方法で、ポリエステルAとポリエステルBとが比較的大きな結晶相の状態(即ち、“粗い混ざり”)で分散したフィルムを形成でき、それによって、フィルムの示差走査熱量計 (D S C) における降温時の再結晶化ピークの半値幅が 0. 25 以下に調製できるのであれば、そのようなポリエステルフィルムも本発明のポリエステルフィルムであることは言うまでもない。

本発明のポリエステルフィルムにおいて、示差走査熱量計 (D S C) における降温時の再結晶化ピークの温度 ( $T_{c2}$ ) は 180°C 以上が好ましく、より好ましくは 185°C 以上、さらに好ましくは 190°C 以上、最も好ましくは 192°C 以上である。再結晶化ピークの温度がこのような温度であると、融点からの降温における冷却過程でのフィルムの結晶化速度がより速くなり、フィルムの白化抑制により好ましい結果が得られる。なお、再結晶化ピーク温度があまり高すぎると、そのようなポリエステルフィルムは、成形加工性が低下し、特にこれを金属板にラミートしたラミネート金属板の製缶時に製缶不良を起こして、フィルムが損傷しやすくなるので、再結晶化ピーク温度は 250°C 以下が好ましい。

前記のとおり、ブレンドするポリエステル樹脂の間でのエステル交換反応の抑制は白化抑制に好適に作用するが、本発明では、特に、ポリエステルAとポリエステルBとの分散または／及び相溶性を低下させる、すなわち、それぞれのポリエステルが比較的大きな結晶相で分散した “粗い混ざり” にすることで、目的の示差走査熱量計 (D S C) における降温時の再結晶化ピークの半値幅 ( $1/h$ ) が 0. 25 以下を示す耐白化性に優れたポリエステルフィルムを得ることができるものである。よって、結晶化の核剤となるものを添加するとさらに好ましい結

果が得られる。そのような滑剤としては、有機微粒子、無機微粒子のいずれも使用可能であり、例えば、シリカ、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン、ポリエチレングリコールなどが挙げられ、好ましくはタルクである。添加量はフィルム全体当たり 0.0001~0.1 重量% 程度が適当である。

本発明のポリエステルフィルムの還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) は好ましくは 0.80 以上、より好ましくは 0.85 以上、さらに好ましくは 0.90 以上、最も好ましくは 0.95 以上である。0.80 未満では、金属板にラミネート後のフィルムの硬度が不足し、加工時に傷がつきやすくなったり、製缶時にアルミやスチール板が変形したり、部分的に破壊される原因となる。還元粘度がかかる数値を満たし、かつ、再結晶化ピーク温度 (Tc2) が前述の数値を満たすことで、フィルムの耐擦傷性がさらに向上する。

本発明のポリエステルフィルムは、以上記載の条件を満たせば、通常のフィルムの製膜設備によってインフレーション法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法などで製造することも可能である。また溶融押出されたシートを未延伸のまま使用したり、1 軸だけ延伸してもよい。

また、本発明においては、好ましくは延伸終了後に 140~270°C、好ましくは 140~200°C において熱処理する。この時縦かつ／または横方向に 2% 以上緩和させながら熱処理することで、フィルムの金属板への接着性と製缶時の操業性を向上させることができる。

本発明のポリエステルフィルムは、厚みが好ましくは 3~1000 μm、より好ましくは 5~70 μm である。また、通常、ポリエステルに滑剤を添加して成形してフィルムとされる。かかる滑剤としては、シリカ、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム等の無機系の滑剤、シリコーン粒子等の有機系の滑剤が挙げられるが、無機系の滑剤が好ましい。これらはブレンドするポリエステル原料の合計重量全体に対して 0.01~5 重量%、好ましくは 0.02~0.2 重量% である。また、本発明のポリエステルフィルムにおいては、滑剤の他に、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤、等の添加剤を含有させるこ

とができる。

本発明のポリエステルフィルムを用いてフィルムラミネート金属板を作製する場合、ローラーまたは金属板を150～270°Cに加熱しておき、金属板とポリエステルフィルムとをローラーを介して貼り合わせた後、急冷し、金属板に接するポリエステルフィルムの少なくとも表層部を溶融融着させればよい。ラミネート速度は、一般に1～200m/分、好ましくは2～150m/分である。

本発明のポリエステルフィルムは、各種食品包装用、一般工業用、光学用、電気材料用及び成形加工用フィルムとして使用される。詳しくは、一般包装用、帯電防止用、ガスバリア用、金属ラミネート用、ヒートシール用、防曇、金属蒸着、易引裂性、易開封、製袋包装用、レトルト包装用、ボイル包装用、薬包装用、易接着性、磁気記録用、コンデンサ用、インクリボン用、転写用、粘着ラベル用、スタンピングホイル用、金銀糸用、トレーシング材料用、離形用、シュリンクフィルム用等に好適であり、なかでも、成形加工用（フィルム単独を成形して目的の物品とする際の成形材料）、金属ラミネート用（フィルムラミネート金属板の構成材料）に特に好適である。

本明細書中の特性、試験は以下の方法で測定、評価した。

#### 1. 還元粘度

還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ )

ポリマー0.125gをフェノール/テトラクロロエタン=6/4（重量比）25mlに溶解しウベローデ粘度管を用いて25°Cで測定した。単位はdl/gである。

#### 2. ポリエステルの融点、フィルムの結晶化温度および結晶化ピークの半値幅

リガク電機社製DSC3100Sを使用し、ポリエステルフィルムをサンプルパンに入れ、パンのふたをし、窒素ガス雰囲気下で室温から280°Cに20°C/分の昇温速度で昇温して現われる融解ピークのピークトップの温度（低温側ピークのピークトップの温度（T<sub>mL</sub>）、高温側のピークトップの温度（T<sub>mH</sub>））をブレンドしたポリエステルの融点とした。

また、280°Cになったサンプルをそのまま1分間保持し、その後に20°C/

分の速度で室温まで降温して測定される結晶化ピーク（チャート）におけるピークトップの温度を  $T_c 2$  とし、また、このピーク（チャート）におけるベースラインからピークトップまでの高さを  $h$  としたときの、高さ  $0.5 h$  での温度幅  $1$  を高さ  $h$  で除して、半値幅 ( $1/h$ ) を計算した。

### 3. フィルムの白化

フィルムを以下の条件でアルミ板にラミネートし、 $280^{\circ}\text{C}$  および  $290^{\circ}\text{C}$  (2 水準) 1 分間ギアオーブン中に放置する。その後  $25^{\circ}\text{C}$  の空気を風速  $20\text{ m}/\text{分}$  でラミネート板のフィルム面に当てることにより冷却したものを目視で判定した。

#### (ラミネート条件)

ラミネート温度 :  $220^{\circ}\text{C}$

線圧 :  $10\text{ N/cm}$

#### (評価)

- ◎・・・・熱処理前後で全く白化が認めらず、フィルムの光沢（度合い）が高い。
- ・・・・やや白化が見られるが、フィルム面の光沢（度合い）は高い。
- △・・・・白化が見られ、フィルム面の光沢（度合い）は低い。
- ×・・・・白化が著しく、フィルム面の光沢（度合い）は低い。

### 4. フィルムの硬度

3. で加熱、冷却処理したラミネート板のフィルム面を鉛筆の芯の先端を尖らしで強くこする。そのときキズのつかなかった最も高い鉛筆の硬度で評価した。

### 5. 製缶性

フィルムを 3. の条件でアルミ板にラミネートし、 $240^{\circ}\text{C}$  で処理後、缶体を成形した後のフィルムの剥離、切れ、クラック等の損傷の有無を目視及び蛍光顕微鏡で（倍率 80 倍）で観察し、以下の基準にもとづき評価した。

- ◎・・・・缶体 100 個のうち、95 個以上に損傷なし。
- ・・・・缶体 100 個のうち、80～94 個に損傷なし。
- △・・・・缶体 100 個のうち、70～79 個に損傷なし。
- ×・・・・缶体 100 個のうち 31 個以上になんらかの損傷あり

以下、実施例を示して本明細書をより具体的に説明する。

#### (実施例 1)

ポリエステルAとして予めシリカ(富士シリシア社製 サイリシア310)を2000 ppm重合時に添加したポリエチレンテレフタレート(還元粘度0.75、触媒は二酸化ゲルマニウム)を60 mmφ押出機I(L/D=29、圧縮比4.2)に投入し、275°Cで溶融した。またポリエステルBとしてポリブチレンテレフタレート(東レ社製 1200S、還元粘度 1.30)および有機リン化合物(アデカスタブ PEP-45:旭電化工業社製)300 ppmを別の60 mmφ押出機II(L/D=29、圧縮比4.2)に投入し、240°Cで溶融した。その後に押出機Iおよび押出機IIによる溶融物をその量比(I/II)=4/6(重量比)となるように溶融状態のまま90 mmφ押出機III(L/D=25、圧縮部のL/D=12、圧縮比1.5)に導き、投入、混合、溶融し、T-ダイから押し出し、厚さ200 μmの未延伸シートを得た。このとき押出機IIIのシリング部、フィルタ部(200 メッシュ)の温度は260°Cとし、押出機のスクリュー先端部からT-ダイまでは255°Cとし、T-ダイから出た樹脂の温度は257°Cとなるようにした。また、T-ダイに入る直前の樹脂の圧力は、8.8 MPB(90 kgf/cm<sup>2</sup>)となるようにした。

そして、この未延伸シートを、ロール延伸機に導き、縦方向に70°Cで3.3倍に延伸し、さらにテンターにて横方向に95°Cで3.5倍に延伸し、そのままテンター内で横方向に3%緩和しながら150°Cで熱固定を行うことにより、厚さ17 μmのフィルムを得た。

#### (実施例 2)

実施例1において押出機IIの原料をポリエステルBとして有機リン化合物(アデカスタブ PEP-45:旭電化工業社製)を300 ppm、タルクを500 ppm予備混練したポリブチレンテレフタレート(東レ社製 1200S、還元粘度 1.30)とした以外は全く同様の方法においてフィルムを得た。T-ダイから出た樹脂の温度は258°Cであった。

#### (比較例 1)

実施例1において、押出機IIIのフィルタ部の温度を285°Cとし、押出機III

のスクリュー先端部から T-ダイまでは 282°C とし、最終的に T-ダイから出てきた樹脂の温度を 266°C とした以外は実施例 1 と同様の方法においてフィルムを得た。

#### (実施例 3)

実施例 1 において、押出機 III の圧縮比を 4.0 とした以外は全く同様の方法においてフィルムを得た。温度設定など条件は全て実施例 1 と同一であったが、T-ダイから出た樹脂の温度は 263°C であった。

#### (比較例 2)

実施例 1 で使用したポリエステル A、B および有機リン化合物を実施例 1 と同一組成比になるように押出機 III (L/D=25、圧縮比 4.0) にペレットで投入し、温度条件は実施例 1 と同様にして押出した以外は実施例 1 と同様の方法でフィルムを得た。温度条件は実施例 1 と同じに設定したが、T-ダイから出た樹脂の温度は 265°C であった。

#### (実施例 4)

実施例 1 においてポリブチレンテレフタレートの替わりに、ポリトリメチレンテレフタレート（還元粘度 0.98）を用いた以外は同様の方法においてフィルムを得た。T-ダイから出た樹脂の温度は 260°C であった。

#### (実施例 5)

実施例 1 において押出機 III の替わりにスタティックミキサー（ノリタケカンパニーリミテッド社製 N20、エレメント数 12、シリンドラ温度 258°C）を用いた以外は同様の方法においてフィルムを得た。T-ダイから出た樹脂の温度は 258°C であった。

#### (実施例 6)

実施例 1 と同様の方法で厚さ 38 μm のフィルムを得たあとに、金型を用い 90°C で成形し、深さ 5 mm × 幅 50 mm × 長さ 50 mm の携帯電話用の液晶の表面カバーを作成した。白化しない、良好なものであり、成形加工用としても良好であることが確認できた。

#### (比較例 3)

平均粒径 1.5 μm の真状シリカを含有するポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートを 42 : 58 (重量比) で混合 (ドライブレンド) し、押出機 III (L/D=25、圧縮部の L/D=12、圧縮比 4.0) にペレットで投入し、温度条件を全て 290 °C とした以外は比較例 2 と同様の方法において 12 μm のフィルムを得た。T-ダイから出た樹脂の温度は 290 °C であった。なお、樹脂温度が高いためか、DSC の融点ピークが一つしか見えなかった。

#### (比較例 4)

平均粒径 1.0 μm のシリカを 0.1 重量% 含有したポリエチレンテレフタレート (還元粘度 0.76 (極限粘度で 0.67)) 30 重量% と、ポリブチレンテレフタレート (三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバドゥール 5009 AS) 70 重量% を用いて、押出機に投入した。この押出機は 75 mm φ、L/D=4.5、圧縮比 3.5、圧縮部の L/D=30 の緩圧縮スクリューを有するものであった。さらに温度条件を全て 265 °C とした以外は実施例 1 と同様の方法において 12 μm のフィルムを得た。T-ダイから出た樹脂の温度は 290 °C であった。DSC での融点ピークは 2 つ見えたが、圧縮比が大きく、緩圧縮スクリューであったためか、降温時の再結晶化ピークの半値幅は大きく、白化が多く見られた。

#### (比較例 5)

平均粒径 1.0 μm のシリカを 0.1 重量% 含有したポリエチレンテレフタレート (還元粘度 0.80 (極限粘度で 0.70)) 50 重量% とポリブチレンテレフタレート (三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバドゥール 5010) 50 重量% を用いて、押出機に投入した。この押出機は、ベント式押出機 (池貝工機製、PCM-45) で T-ダイより押出した。押出機の温度条件は全て 280 °C とし、T-ダイから出てきた樹脂温度も 280 °C であった。68 °C 3.4 倍縦延伸し、その後テンターで 80 °C で 4.0 倍横延伸し、さらに引き続きテンターで 240 °C - 1 秒間熱固定し、さらに 160 °C で 5% 幅弛緩をほどこし、厚み 25 μm のフィルムを得た。DSC での融点ピークは 2 つ見えたが、温度がやや高く、2 軸スクリュー押出機であったためか、降温時の再結晶化ピークの半値幅は大きく、白化が多く見られた。

押出機 I と押出機 II からの樹脂の量をそれぞれ 85 : 15、20 : 80 (重量比)とした以外は、実施例 1 と同様の方法において、フィルムを得た。

(実施例 9)

ポリブチレンテレフタレートの代わりに、還元粘度 0.85 のポリヘキサメチレンテレフタレートを使用し、押出機 I と押出機 II からの樹脂の比率を 90 : 10 (重量比)とした以外は、実施例 1 と同様の方法において、フィルムを得た。

(実施例 10)

ポリブチレンテレフタレートの代わりに、還元粘度 0.88 のポリエチレン-2,6-ナフタレートを使用し、押出機 I と押出機 II からの樹脂の比率を 90 : 10 (重量比)とした以外は、実施例 1 と同様の方法において、フィルムを得た。

(実施例 11)

熱固定を 220 °C とした以外は、実施例 2 と同様の方法において、フィルムを得た。

(比較例 6、7)

0.1 重量% のシリカを含むポリブチレンテレフタレートのみ、または 0.1 重量% のシリカを含むポリブチレンテレフタレートのみを原料とした以外は、比較例 4 と同様の方法においてフィルムを得た。

(実施例 12)

実施例 1 におけるポリエステル A、B および有機リン化合物を同一組成比になるように押出機にペレットで投入し、温度条件は実施例 1 と同様で押出した以外は実施例 1 と同様の方法においてフィルムを得た。この押出機は、90 mm φ、L/D = 2.5、圧縮比 1.5、圧縮部の L/D = 1.2、圧縮部がダブルフライト型となっているスクリューを有するものであった。温度条件は実施例 1 と同じに設定したが、T-ダイから出た樹脂の温度は 257 °C であった。

以上の実施例 1 ~ 5、7 ~ 12、比較例 1 ~ 7 で製造したポリエステルフィルムの製造条件が表 1 であり、特性値と試験結果が表 2 である。

表 1

	押出機 I	押出機 II	押出機 III						TS
				種類	圧縮比	シリンダ～フィルタ	T-タイ	樹脂温	
実施例1	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン 240°C	I + II = 40/60	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	255°C 255°C	150°C
実施例2	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン/タルク 240°C	I + II = 40/60	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	255°C 255°C	150°C
比較例1	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン 240°C	I + II = 40/60	90φ 単軸	1.5	285°C 282°C	266°C 266°C	150°C
実施例3	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン 240°C	I + II = 40/60	90φ 単軸	4.0	260°C 255°C	263°C 263°C	150°C
比較例2	原料 温度	使用せず -	使用せず -	PET/PBT/ シリカ/リン	90φ 単軸	4.0	260°C 255°C	265°C 265°C	150°C
実施例4	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PTT/リン 240°C	I + II = 40/60	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	260°C 260°C	150°C
実施例5	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン 240°C	I + II = 40/60	スタティック ケミキサ		258°C 255°C	258°C 258°C	150°C
比較例3	原料 温度	使用せず -	使用せず -	PET/PBT/シリカ 42(含シリカ)/58	90φ 単軸	4.0	290°C 290°C	290°C 290°C	190°C
比較例4	原料 温度	使用せず -	使用せず -	PET/PBT/ -	75φ 単軸	3.5	265°C 265°C	265°C 265°C	150°C
比較例5	原料 温度	使用せず -	使用せず -	PET/PBT	PCM45 二軸 ペント		280°C 280°C	280°C 280°C	240°C
実施例7	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン 240°C	I + II = 85/15	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	255°C 255°C	150°C
実施例8	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン 240°C	I + II = 20/80	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	255°C 255°C	150°C
実施例9	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PHT/リン 210°C	I + II = 90/10	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	255°C 255°C	150°C
実施例10	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PEN 265°C	I + II = 90/10	90φ 単軸	1.5	265°C 265°C	265°C 265°C	150°C
実施例11	原料 温度	PET/シリカ 275°C	PBT/リン/タルク 240°C	I + II = 40/60	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	255°C 255°C	220°C
比較例6	原料 温度	使用せず -	使用せず -	PET/シリカ	90φ 単軸	4.0	275°C 275°C	275°C 275°C	150°C
比較例7	原料 温度	使用せず -	使用せず -	PBT/シリカ	90φ 単軸	4.0	260°C 255°C	255°C 255°C	150°C
実施例12	原料 温度	使用せず -	使用せず -	PET/PBT/ シリカ/リン	90φ 単軸	1.5	260°C 255°C	257°C 257°C	150°C

\*表中、符号Tsは熱固定(熱セット)温度である。

表2

	$\eta_{sp/c}$	TmL (°C)	TmH (°C)	Tc2 (°C)	半值幅	白化		硬度	製缶性
						280°C	290°C		
実施例1	0.94	221	252	191	0.19	◎	○	3H	◎
実施例2	0.95	221	254	195	0.18	◎	◎	3H	◎
比較例1	0.79	223	247	179	0.31	×	×	HB	◎
実施例3	0.84	222	249	184	0.24	○	×	2H	◎
比較例2	0.88	223	252	176	0.39	×	×	H	◎
実施例4	0.88	231	250	186	0.22	○	△	2H	◎
実施例5	0.93	221	253	191	0.19	◎	○	3H	◎
比較例3	0.75	見られず	251	166	0.41	×	×	HB	◎
比較例4	0.79	220	250	179	0.32	△	×	H	◎
比較例5	0.82	218	250	175	0.37	×	×	2H	◎
実施例7	0.83	220	251	197	0.12	◎	◎	3H	○
実施例8	0.95	219	252	191	0.19	◎	○	2H	◎
実施例9	0.82	186	250	184	0.23	○	×	H	○
実施例10	0.88	254	260	183	0.24	○	×	3H	○
実施例11	0.95	221	253	194	0.18	◎	◎	3H	○
比較例6	0.71	見られず	256	199	0.11	◎	◎	3H	×
比較例7	0.95	223	見られず	167	0.31	×	×	3H	○
実施例12	0.81	219	249	181	0.39	○	×	H	◎

## 産業上の利用の可能性

本発明によれば、機械的特性に優れ、高結晶化度であってフィルム単独または金属板との貼合わせをし、フィルムの融点付近または融点以上に熱処理しても白化しない意匠性に優れたポリエスチルフィルムを得ることができ、さらには、該優れた耐白化性（意匠性）を有するとともに傷付きにくいポリエスチルフィルムを得ることができる。

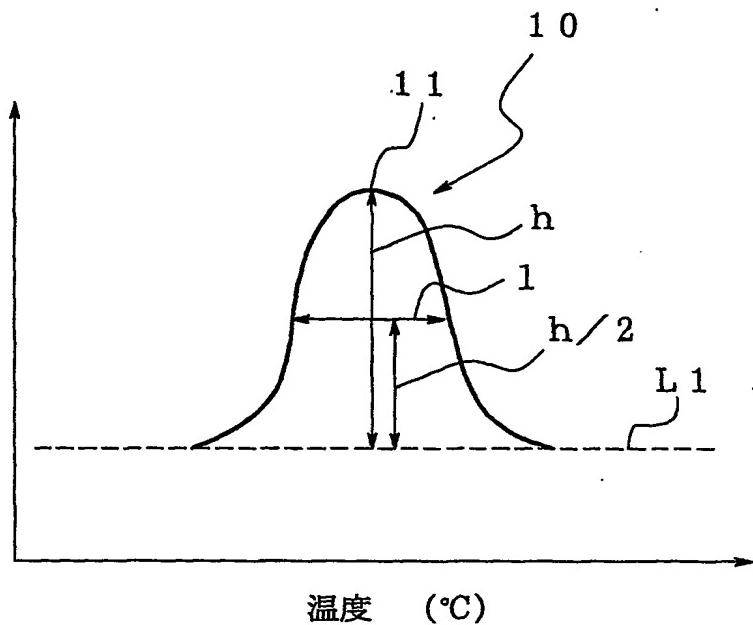
本発明のポリエスチルフィルムは、各種食品包装用、一般工業用、光学用、電気材料用及び成形加工用のフィルムとして使用でき、なかでも、一般包装用、帯電防止用、ガスバリア用、金属ラミネート用、ヒートシール用、防曇、金属蒸着、易引裂性、易開封、製袋包装用、レトルト包装用、ボイル包装用、薬包装用、易接着性、磁気記録用、コンデンサ用、インクリボン用、転写用、粘着ラベル用、スタンピングホイル用、金銀糸用、トレーシング材料用、離形用、シュリンクフィルム用等に好適であり、金属ラミネート用（フィルムラミネート金属板の構成材料）に特に好適である。

本出願は日本で出願された特願2002-5098を基礎としており、その内容は本明細書に全て包含される。

## 請求の範囲

1. エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステル（A）10～90重量%と、該ポリエステル（A）とは異なる結晶性ポリエステル（B）90～10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムであつて、示差走査熱量計（DSC）における降温時の再結晶化ピークの半値幅が0.25以下であることを特徴とするポリエステルフィルム。
2. ポリエステル系樹脂組成物が、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステル（A）10～70重量%と、結晶性ポリエステル（B）90～30重量%とを配合した組成物であり、結晶性ポリエステル（B）がポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート（PEN）のいずれかから選ばれるポリエステルである請求の範囲項1項記載のポリエステルフィルム。
3. 再結晶化ピークのピーク温度（T<sub>c2</sub>）が180°C以上であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のポリエステルフィルム。
4. ポリエステルフィルムの還元粘度が0.80以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
5. 金属板ラミネート用であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
6. 成形加工用であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00095

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, B32B15/08 // C08L67:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, B32B15/08, C08L67/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-335682 A (Unitika Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; page 3, Par. No. [0015]; pages 3 to 4, Par. Nos. [0018] to [0022] & EP 1288261 A1 Page 5, Par. No. [0035]; page 6, Par. No. [0040] to page 9, Par. No. [0062] & WO 01/092417 A1	1-6
X	JP 10-110046 A (Unitika Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; page 5, Par. Nos. [0014], [0016] to page 6, Par. No. [0021] (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 April, 2003 (04.04.03)Date of mailing of the international search report  
22 April, 2003 (22.04.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/00095

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/09593 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 24 February, 2000 (24.02.00), Claims; page 13; Fig. 2 & AU 9949309 A1	1-6
A	JP 9-143349 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims; page 6; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 8-120068 A (Toyobo Co., Ltd.), 14 May, 1996 (14.05.96), Claims; page 6; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 8-3430 A (Akira KISHIMOTO), 09 January, 1996 (09.01.96), Claims (Family: none)	1-6
E,A	JP 2003-26824 A (Unitika Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims (Family: none)	1-6
P,A	JP 2002-275273 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims (Family: none)	1-6
P,A	JP 2002-69277 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08J 5/18 B32B 15/08 // C08L 67:02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08J 5/18 B32B 15/08 C08L 67/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-335682 A (ユニチカ株式会社) 2001.12.04, 特許請求の範囲, 第3頁【0015】 , 第3-4頁【0018】-【0022】& EP 1288261 A1, 第5頁【0035】 , 第6頁【0040】-第9頁【0062】& WO 01/092417 A1	1-6
X	JP 10-110046 A (ユニチカ株式会社) 1998.04.28, 特許請求の範囲, 第5頁【0014】 , 第5頁【0016】-第6頁【0021】(ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

04.04.03

## 国際調査報告の発送日

22.04.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272



電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	WO 00/09593 A1 (東洋鋼板株式会社) 2000. 02. 24, 特許請求の範囲, 第13頁図2&AU 9949309 A1	1-6
A	JP 9-143349 A (株式会社日本触媒) 1997. 06. 03, 特許請求の範囲, 第6頁図1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-120068 A (東洋紡績株式会社) 1996. 05. 14, 特許請求の範囲, 第6頁図1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-3430 A (岸本 昭) 1996. 01. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
EA	JP 2003-26824 A (ユニチカ株式会社) 2003. 01. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
PA	JP 2002-275273 A (三井化学株式会社) 2002. 09. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
PA	JP 2002-69277 A (東洋紡績株式会社) 2002. 03. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6